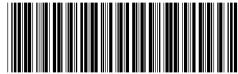


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103265786 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 28

---

(21) 申请号 201310137972. 0

(22) 申请日 2013. 04. 19

(71) 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路 220 号

(72) 发明人 冯嘉春 张卿隆

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 张磊

(51) Int. Cl.

C08L 53/02(2006. 01)

C08L 75/04(2006. 01)

C08K 5/01(2006. 01)

C08K 5/09(2006. 01)

C08K 5/17(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

---

(54) 发明名称

一种可调的热塑性多重形状记忆复合材料

(57) 摘要

本发明属于记忆材料技术领域，具体涉及一种可调的热塑性多重形状记忆复合材料，该材料由以下至少两种组分组成：聚合物基体、小分子结晶物质，也可含有其它组分。其特点在于由聚合物基体确定永久形状，由小分子结晶物质控制形状变化，转变温度在一定温度范围内可自由调控，并可实现多重的形状记忆效应。高分子基体是各种热塑性弹性体，小分子结晶物质是各种与聚合物基体有良好相容性的小分子，为构建温度跨度较宽的结晶熔融转变，需要加入两种以上熔点相差较大的小分子。此方法的优点在于制备过程与加工过程简单，原料灵活性很大，可选择的原料种类广泛，并且可选用廉价的已大规模生产的原料来进行产品制备，最终得到低成本的热塑性形状记忆材料。

1. 一种可调的热塑性多重形状记忆复合材料,其特点在于以热塑性弹性体为基体,以两种或两种以上小分子结晶物质为开关的多重形状记忆材料,具体由以下至少两类组分组成:聚合物基体、两种或两种以上小分子结晶物质,也可含有其它组分,该材料的特点在于由聚合物基体确定永久形状,由小分子结晶物质控制形状变化,转变温度在一定温度范围内可自由调控,并可实现多重的形状记忆效应;其中,

所述的聚合物基体,为物理交联、本身具有弹性、变形后可发生自动回复的热塑性弹性体,

小分子结晶物质,为与聚合物基体有较好相容性的有机物小分子,为构建温度跨度较宽的结晶熔融转变,需要加入两种或两种以上熔点相差较大的小分子结晶物质,

其它组分,为阻燃剂、导热改性剂、分散剂、抗氧剂、着色剂或填料,

聚合物基体、小分子结晶物质及其它助剂的质量份数比如下:

聚合物基体 100 份;

小分子结晶物质 25-1000 份;

其它助剂 0-500 份;

其中各结晶小分子间比例视具体情况而定,要求可以构建出温度跨度较大的热转变。

2. 根据权利要求 1 所述的可调的热塑性多重形状记忆复合材料,其特征在于聚合物基体,为苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物 SBS、苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物 SIS、苯乙烯 - 乙烯 - 丁烯 - 苯乙烯嵌段共聚物 SEBS 或聚氨酯 PU 中的一种或多种。

3. 根据权利要求 1 所述的可调的热塑性多重形状记忆复合材料,其特征在于小分子结晶物质为各种牌号的石蜡、脂肪酸或脂肪胺;当聚合物基体为苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯 - 乙烯 - 丁烯 - 苯乙烯嵌段共聚物时,小分子结晶物质为石蜡、脂肪酸或脂肪胺;当聚合物基体为聚氨酯时,小分子结晶物质为脂肪酸或脂肪胺。

4. 根据权利要求 1 所述的可调的热塑性多重形状记忆复合材料,其特征在于小分子结晶物质为熔点相差不小于 20 度的两种或两种以上的小分子结晶物质。

5. 根据权利要求 1 所述的可调的热塑性多重形状记忆复合材料,其特征在于其它助剂,为阻燃剂、导热改性剂、分散剂、抗氧剂、着色剂或填料。

## 一种可调的热塑性多重形状记忆复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明属于记忆材料技术领域,具体涉及一种以热塑性弹性体为基体,以两种以上熔点相差较大的结晶小分子为开关的多重形状记忆材料,该改性材料至少由以下两种组分组成:聚合物基体、小分子结晶物质,也可含有其它组分。该材料的特点在于由聚合物基体确定永久形状,由小分子结晶物质控制形状变化,转变温度在一定温度范围内可自由调控,并可实现多重的形状记忆效应。

### 背景技术

[0002] 形状记忆材料是一种非常重要的智能材料,它具有感知某些外界环境变化的能力,这种具有响应能力的材料被广泛应用在智能材料与结构领域。对已定型的形状记忆材料,在某些特定的环境条件下(如加热、光照或电磁场诱导作用等),形状记忆材料的物理参数(如形状、体积或应变等)会进行自动调整;当撤除或改变环境因素,这种调整后的状态可以被保持;然而再次对形状记忆材料施加这些特定的环境条件,它又可以回复或恢复其初始状态。首先发现形状记忆特性的是形状记忆合金:1931年,金-镉合金被发现具有形状记忆效应,1962年,最重要的且目前应用最广泛的镍-钛形状记忆合金被发现。目前形状记忆合金的范围已经扩展到固体、膜甚至是泡沫。形状记忆聚合物的发现则较晚,1981年Ota发现辐射交联的聚乙烯具有形状记忆特性,此后聚氨酯、环氧树脂等聚合物也相继被发现具有形状记忆能力。目前形状记忆聚合物在包装材料、纺织工业、生物医学、航空航天等领域都有着非常广阔的应用前景。

[0003] 传统的形状记忆聚合物在一次测试循环中只能记忆一个暂时形状,在某些领域中,此类聚合物已经无法满足特殊应用的需要,在这种情况下多重形状记忆聚合物应运而生。多重形状记忆聚合物是指在一次测试循环中可以记忆一个以上暂时形状的材料,目前研究最多的是三重形状记忆聚合物,即一次循环可以记忆两个暂时形状的材料。这类材料由Bellin在2006年首次报道,Bellin发现一个网络中两个离散的热转变可以在一个测试循环过程中分别固定两个暂时形状,即三重形状记忆效应。此发现为多重形状记忆的深入研究奠定了基础。尽管相比传统的形状记忆材料,三重形状记忆聚合物仅能多记忆一个暂时形状,但它为一些技术的发展起到了潜在的推动作用,具有重要意义。但是由于多重形状记忆需要材料具备更多的离散热转变,而每个热转变又对应不同的化学组分,这就让制备三重以上的形状记忆聚合物变得十分困难。

[0004] Xie发现一种具有很宽玻璃化转变温度的全氟磺酸树脂(Nafion)表现出三重、四重甚至更多重的形状记忆能力,并且它的多种记忆效应可以在玻璃化转变范围内任意间隔足够大的温度下实现。这与传统的三重形状记忆聚合物表现出很大差别,后者固定温度与回复温度均由可逆相的热转变温度决定,无法在不改变化学组分的前提下实现调控。Nafion表现出的这种形状记忆现象被称为可调形状记忆效应,它为多重形状记忆材料的制备提供了一个简便易行新的思路,也为形状记忆聚合物的整体发展指出了一个新的方向。但是具备此种热力学性质的单一聚合物种类很少,难以满足实际应用的需求。本专利报道

的方法首次利用相容性较好的结晶小分子与聚合物基体来构建此类形状记忆复合物，通过向聚合物集体中加入两种以上但熔点相差较大的结晶小分子，比如不同熔点的石蜡，具有不同长度脂肪链的脂肪酸、脂肪胺等，来得到温度范围较宽的结晶熔融转变，从而实现可调的形状记忆效应。此方法优点在于制备过程与加工过程简单，原料灵活性很大，可选择的原料种类广泛，并且可选用廉价的已大规模生产的原料来进行制备，最终得到的热塑性形状记忆材料成本可以很低。由于已规模化生产的热塑性弹性体其加工成型方法往往很成熟，所以此类形状记忆复合物具备大规模生产的可能性。对于弹性体和小分子种类确定的复合物，两者比例可调性很大，材料整体的力学性质，包括断裂伸长率、拉伸强度等，以及形状记忆性质都会随原料比例的改变呈现出相应的变化，从而可以通过改变质量比得到最优化的力学以及形状记忆性质。这种对形状记忆效应与相应各项性质双重可控的多形状记忆聚合物，有可能为形状记忆材料的应用提供一个新的思路与方向。

## 发明内容

[0005] 本专利所提出的可调的热塑性多重形状记忆复合材料，具体涉及一种以热塑性弹性体为基体，以两种或两种以上小分子结晶物质为开关的多重形状记忆材料，具体由以下至少两类组分组成：聚合物基体、两种或两种以上小分子结晶物质，也可含有其它组分。该材料的特点在于由聚合物基体确定永久形状，由小分子结晶物质控制形状变化，转变温度在一定温度范围内可自由调控，并可实现多重的形状记忆效应。

[0006] 本发明中的聚合物基体，可以是各种热塑性弹性体。其本身具备物理交联的微相分离结构，因此宏观上具有弹性，在发生形变后可自动回复。常用的热塑性弹性体有苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-乙丙-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、聚氨酯(PU)等，基体也可以是几种弹性体的混合物，要求各弹性体间有较好的相容性。

[0007] 本发明中的小分子结晶物质，为与聚合物基体有较好相容性的有机小分子，可以是各种牌号的石蜡、脂肪酸或脂肪胺等物质。为构建温度跨度较宽的结晶熔融转变，小分子结晶物质A和小分子结晶物质B需要熔点相差较大(约20℃以上)，比如不同熔点的石蜡，具有不同长度脂肪链的脂肪酸、脂肪胺等。对于不同的聚合物基体，可选择的小分子结晶物质有不同的范围。如以SBS或SEBS为基体，要求所用小分子与聚合物基体的连续相具有较好的相容性，即具备直链烷烃的结构。根据此要求，可选用石蜡以及有较长烷烃链的有机酸与胺等。如果聚合物基体的连续相带有极性基团，则所选的小分子应具备一定的极性。比如对于软段含羧基或羟基的聚氨酯，可选择脂肪酸或脂肪胺等带有极性基团的小分子。

[0008] 本发明的材料中，还会用到各种其它助剂，如阻燃剂、导热改性剂、分散剂、抗氧剂、着色剂、填料等，不影响所发明材料的性能，并且根据实际情况使用。本发明中几种主要组份的组成(质量份)由聚合物基体与小分子结晶物质的相容性以及材料所要达到的形状记忆性质所决定。制备方法上，要将聚合物基体与小分子材料充分混合，使小分子结晶物质在聚合物基体中分散均匀，对于不同的材料可选用各自适合的方法。对于高温下流动性较好的聚合物，可选择熔融共混，此方法不需要使用溶剂，聚合物与小分子结晶物质直接混合即可获得形状记忆材料。对于具有合适溶剂的聚合物与小分子，可选择溶液共混，完全溶解并混合均匀后除去溶剂，即可得到目标材料。本发明中使用到的加工方法，均为通用的高分

子材料制品加工成型方法,如混炼、模压、注射等,没有特殊要求。

[0009] 聚合物基体、小分子结晶物质及其它助剂的质量份数比例如下:

聚合物基体 100 份;

小分子结晶物质 25-1000 份;

其它助剂 0-500 份;

其中,各结晶小分子间比例视具体情况而定,要求可以构建出温度跨度较大的热转变。

[0010] 本方法利用相容性较好的结晶小分子与聚合物基体来制备形状记忆复合物,并通过加入两种以上熔点相差较大的小分子来构建可调多重形状记忆聚合物的开关。其优点在于原料灵活性很大,可选择的原料种类广泛,并且可选用廉价的已大规模生产的原料来进行材料的制备,最终得到的热塑性形状记忆材料成本可以很低。由于已规模化生产的热塑性弹性体其加工成型方法往往很成熟,所以此类形状记忆复合物具备大规模生产的可能性。对于弹性体和小分子种类确定的复合物,两者比例可调性很大,材料整体的力学性质,包括断裂伸长率、拉伸强度等,以及形状记忆性质都会随原料比例的改变呈现出相应的变化,从而可以通过改变质量比得到最优化的力学以及形状记忆性质。这种对形状记忆效应与相应各项性质双重可控的多形状记忆聚合物,有可能为形状记忆材料的应用提供一个新的思路与方向。

## 具体实施方式

[0011] 具体以下通过实施例对本发明进一步进行说明,其中组成份数、含量均按重量计。

[0012] 实施例 1

将 SEBS(Kraton G1654) 与两种石蜡(熔点分别为 30℃与 60℃左右)以环己烷为溶剂进行溶液共混,其中 SEBS 与石蜡各 100 份(两种石蜡比例为 1:1),混合物除去溶剂并干燥后,压制片状样品,剪成宽 4mm 长 20mm 的矩形试样。采用拉伸模式进行形状记忆检测,在 70℃下拉伸至应变为 50%,45℃下冷却固定暂时形状 A 后再次拉伸应变 50%,在冰水中进行固定暂时形状 B,记录各自形状固定率,再分别升温至 45℃与 70℃,记录形状回复率。该材料的两次形状回复率均接近 100%,在 45℃时的形状固定率约 87%,冰水中的形状固定率约 84%,该材料的断裂伸长率约 940%,是纯 SEBS 的 2 倍左右。

[0013] 实施例 2

其它同实施例 1,其中 SEBS 与石蜡的比例改为 100 份与 25 份,所得材料形状回复率均接近 100%,在 45℃时的形状固定率约 65%,冰水中的形状固定率约 77%。材料断裂伸长率可提高至约 850%。

[0014] 实施例 3

其它同实施例 1,其中 SEBS 与石蜡的比例改为 100 份与 400 份,所得材料形状在 45℃与冰水中的形状固定率分别为 95% 与 90%,分别升温至 45℃与 70℃时材料的形状回复率分别为 88% 与 100%。同时对此材料进行四重形状记忆测试,测试方法为在 70℃下拉伸至应变为 50%,50℃下冷却固定暂时形状 A 后拉伸应变 50%,在 40℃水浴中固定暂时形状 B,之后再次拉伸应变 50%,冰水中国定暂时形状 C,记录各自形状固定率,再分别升温至 40℃、50℃与 70℃,记录形状回复率。此材料表现出良好的四重形状记忆效应。

[0015] 实施例 4

其它同实施例 1, 其中用十二烷酸与十八烷酸替代石蜡, 所得材料形状固定率与形状回复率均比较理想。

[0016] 实施例 5

将 SEBS 100 份与总共 100 份的两种石蜡 (两种石蜡熔点分别为 30℃与 60℃左右, 质量比为 1:1) 混合, 加入混炼机, 在 200℃下混炼 8 min, 混合均匀的物料取出后模压成片状, 剪成宽 4mm 长 20mm 的矩形试样。采用拉伸模式进行形状记忆检测, 在 70℃下拉伸至应变为 50%, 45℃下冷却固定暂时形状 A 后再次拉伸应变 50%, 在冰水中进行固定暂时形状 B, 记录各自形状固定率, 再分别升温至 45℃与 70℃, 记录形状回复率。该材料的形状固定与回复率均比较理想。

[0017] 实施例 6

将 SEBS 100 份与 300 份的两种石蜡 (两种石蜡熔点分别为 20℃与 60℃左右, 质量比为 1:2) 混合, 2 份颜料加入混炼机, 在 180℃下混炼 8 min, 混合均匀的物料取出后模压成片状, 剪成宽 4mm 长 20mm 的矩形试样。采用拉伸模式进行形状记忆检测, 在 70℃下拉伸至应变为 50%, 40℃下冷却固定暂时形状 A 后再次拉伸应变 50%, 在冰水中进行固定暂时形状 B, 记录各自形状固定率, 再分别升温至 40℃与 70℃, 记录形状回复率。此材料的形状固定与回复率均比较理想。

[0018] 实施例 7

其它同实施例 5, 其中基体用 SBS, 与两种石蜡 (两种石蜡熔点分别为 30℃与 60℃左右, 质量比为 1:1) 于 160℃下进行熔融共混, 所得样品形状固定率与形状回复率均比较理想。

[0019] 实施例 8

其它同实施例 7, 其中 SBS 与石蜡比例改为 100 份与 25 份, 所得材料, 形状回复率接近 100%, 固定率相对理想。

[0020] 实施例 9

其它同实施例 6, 除 SEBS 100 份、石蜡 400 份外, 添加 100 份碳酸钙、5 份抗剂, 所得材料固定率与形状回复率均比较理想。

[0021] 实施例 10

其它同实施例 9, 除 SEBS 100 份、石蜡 400 份外, 将 100 份碳酸钙换成 50 份膨胀石墨, 所得材料固定率与形状回复率均比较理想。

[0022] 实施例 11

其它同实施例 6, 但基体不是纯的 SEBS, 而是 SEBS 与 SBS 以 2:1 组成的混合物, 所得材料固定率与形状回复率均比较理想。

[0023] 实施例 12

其它同实施例 6, 但基体不是纯的 SEBS, 而是 SEBS 与 SIS(苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物) 以 1:4 组成的混合物, 所得材料固定率与形状回复率均比较理想。

[0024] 实施例 13

其它同实施例 5, 将石蜡换为十二胺与十八胺, 所得材料固定率与形状回复率均比较理想。

[0025] 实施例 14

聚合物基体聚氨酯 (PU) 与十二胺与十八胺混合物 (十二胺与十八胺质量比 1:2) 于 180℃熔融共混, 其中 PU 与小分子胺混合物各 100 份, 压制成片状样品, 剪成宽 4mm 长 20mm 的矩形试样。采用拉伸模式进行形状记忆检测, 在 60℃下拉伸至应变为 50%, 40℃下冷却固定暂时形状 A 后再次拉伸应变 50%, 在冰水中进行固定暂时形状 B, 记录各自形状固定率, 再分别升温至 40℃与 60℃, 记录形状回复率, 发现此材料的形状固定与回复率均比较理想。

[0026] 实施例 15

其它同实施例 1, 加入熔点分别为 20℃、40℃和 70℃的石蜡, 所得材料的形状固定与回复情况均比较理想。